Лекции №6

Тема: Основы термодинамики магнетиков.

Литература:

1. Вонсовский С. В, Шур Я. С. Ферромагнетики. 1948г. стр. 35-40
2. Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений. 1985г. стр.18-24.
3. Сивухин Д. В. Электричество. 1977г. стр. 302-305
4. Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение. 1980г. стр. 47-52.

Лекция 13.

§17 Основные термодинамические соотношения применительно к магнетикам (выражения для термодинамических потенциалов: U,F,T,Φ)

Применим $1^е$ и$2^е$ начала термодинамики к магнетикам (т.е. учтем эффекты, связанные с намагничиванием вещества)

$$1^е \text{ начало} \qquad \delta Q = dU + \delta A \qquad (1)$$

$$dQ=dU+dA$$

где: dQ - элемент количества тепла, сообщенного единице объёма тела

dU - изменение внутренней энергии единицы объёма

dA- работа выполняемая магнетиком против внешних сил (dA = pdV) либо работа выполняемая внешним давлением над магнетиком (dA = - pdV). В нашем случае работа dA будет состоять из двух слагаемых: dA_1 = pdV ─ работы, связанной с изменением объёма против внешних сил; и работы выполняемой самим магнетиком против сторонних сил в процессе его намагничивании т. е. из работы $dA_2 = -\int dVHdB$

$$dA_2' = \int_V \vec{H} d\vec{B} dV$$

- работа затрачиваемая источником сторонних э. д. с. На намагничивание (изменение индукции dB) магнетика.

$$W = A_2' = \int_V dV \int_B HdB$$

- энергия самого магнетика в поле $\vec{H}$

$$dA_2 = -\int_V \vec{H} d\vec{B} dV$$

- работа самого магнетика (по отношению к работе источника) она должна иметь, конечно противоположный знак).

Часть работы dA_1 = pdV, связанной с изменением объёма магнетика пока интересовать нас не будет (т. е. изменением объёма в процессе намагничивания будем пренебрегать: dV=0, V= const). В этом случае, для единицы объёма магнетика будем иметь 1[е] начало в виде:

$$dQ = dU - \vec{H}d\vec{B} \qquad (2)$$

или:

$$dU = dQ + \vec{H}d\vec{B} \qquad (3)$$

Согласно 2[-му] началу для обратимых (а они всегда равновесные, квазистатические) процессов имеет место

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad (4)$$

$$dQ = TdS$$

- изменение энтропии dS системы (магнетика) при сообщении ей количества тепла dQ; система находится при температуре T.

Таким образом, с учётом (4) уравнение (3) запишется в виде

$$dU = TdS + \vec{H}d\vec{B} \qquad (5)$$

где

U ─ внутренняя энергия,

dU ─ изменение внутренней энергии единицы объёма магнетика.

Для адиабатического процесса dQ = TdS = 0, и для изохорического процесса pdV = 0; поэтому для адиабатическо – изохорического процесса изменение внутренней энергии dU представляет собой изменение магнитной энергии системы $dU = \vec{H}d\vec{B}$

Внутренняя энергия U = f(p, V, T, H) ─ термодинамический потенциал системы.

Как мы раньше выяснили, работа по намагничиванию магнетика dA_2 может быть представлена также и в координатах “I – H ”, т.е. в виде:

$$dA_2 = \mu_0 \int_V \vec{H}d\vec{I}dV \qquad (6)$$

при этом не учитывается энергия, расходуемая источником на создание магнитного поля в вакууме (во всём объёме V, где существует это поле):

$$\int_V dV \int_B \vec{H} d\vec{B} = \frac{1}{2}\mu_0 \int_V H^2 dV + \mu_0 \int_I \vec{H} d\vec{I} \int_{V_T} dV$$

$$\int_B HdB = \frac{1}{2}\mu_0 H^2 + \mu_0 \int_I HdI$$

Поэтому, уравнение (5) можно записать также и в виде:

$$dU = TdS + \mu_0 \vec{H} d\vec{I}$$

$$\delta Q = TdS = dU - \mu_0 \vec{H} d\vec{I} \qquad (7)$$

Примечание: Вообще говоря, состояние системы в термодинамике задаётся несколькими термодинамическими макраскопическими параметрами; например параметрами p, V, T. Эти параметры определённым образом связанны между собой, и образуют ряд термодинамических функций ─ функций состояния системы. Например такой функцией состояния является внутренняя энергия U. Вообще говоря, любая термодинамическая функция, в том числе и внутренняя энергия системы U, является функцией состояния системы (т.е. зависит только от параметров p, V, T системы, но не от пути по которому система перешла в это состояние) если dU полный дифференциал этой функции U, т.е. если $\oint dU = 0$

Другие термодинамические потенциалы (F, E, Ф)

Помимо внутренней энергии U, можно построить целый ряд других функций состояния (в принципе, бесконечное множество). Важную роль в термодинамике играют лишь некоторые из них ─ так называемые термодинамические потенциалы: U, F, E, Ф ─ функции состояния.

Запишем выражения для них, для дифференциалов: dF, dE, dΦ, в случае магнетиков.

Свободная энергия системы F и её полный дифференциал (dF) ─ функция Гельмгольца.

По определению, свободная энергия системы (функция Гельмгольца) равна внутренней энергии системы за вычетом величины TS; величина TS ─ связанная энергия, часть внутренней энергии, которая не может быть превращена в работу (чем больше S, тем больше TS).

$$F = U - TS \qquad (8)$$

- это уравнение получается из первого начала термодинамики при изотермическом процессе

Из (8) легко получить выражение для полного дифференциала:

$$dF = dU - SdT - TdS$$

Учитывая выражение для $dU = TdS + \mu_0 \vec{H} d\vec{I}$, получаем

$$dF = -SdT + \mu_0 \vec{H} d\vec{I} \qquad (9)$$

Энтальпия системы E, и её полный дифференциал dE

В термодинамике (традиционной термодинамике) при p=const (изобарический процесс) dA = pdV; A = pV; тогда: dQ = dU + pdV при p=const легко представить как: $(dQ)_{p\ =\ const} = d(U+pV) = dE$; где E = U + pV ─ энтальпия системы; A = pV ─ работа выполняемая телом, A = - pV ─ работа над телом.

И так в традиционной термодинамике E = U + A = U + pV ─ энтальпия системы, где A = pV работа системы.

В нашем случае (намагничивание магнетиков) очевидно будем иметь:

$$E = U - \mu_0 \vec{H}\vec{I} \qquad (10)$$

Тогда для полного дифференциала энтальпии получим:

$$dE = dU - \mu_0 \vec{H} d\vec{I} - \mu_0 \vec{I} d\vec{H}$$

с учетом выражения (7) окончательно будем иметь:

$$dE = TdS - \mu_0 \vec{I} d\vec{H} \qquad (11)$$

Термодинамический потенциал Гиббса Ф и его dФ

В традиционной термодинамике потенциалом Гиббса называют функцию:

$$G = F + pV = U - TS + pV = U + pV - TS = E - TS$$

В нашем случае роль работы A = pV, выполняет член $A_2 = -\mu_0 \vec{H}\vec{I}$

Термодинамическим потенциалом Гиббса в т-ке магнетиков называют функцию Ф = E – TS

$$\Phi = U - TS - \mu_0 \vec{H}\vec{I} = F - \mu_0 \vec{H}\vec{I} \qquad (12)$$

Тогда для полного дифференциала dФ получаем:

$$d\Phi = dF - \mu_0 \vec{H} d\vec{I} - \mu_0 \vec{I} d\vec{H} \qquad (13)$$

И с учетом выражения для dF (см. (9)), получим:

$$d\Phi = -SdT - \mu_0 \vec{I} d\vec{H} \qquad (14)$$

Таким образом, основные уравнения термодинамики для магнетиков запишутся в виде:

$$\left.\begin{aligned}
&dQ = dU - \vec{H} d\vec{B};\\
&dQ = dU - \mu_0 \vec{H} d\vec{I};\\
&dU = TdS + \mu_0 \vec{H} d\vec{I};\\
&dF = -SdT + \mu_0 \vec{H} d\vec{I};\\
&dE = TdS - \mu_0 \vec{I} d\vec{H};\\
&d\Phi = -SdT - \mu_0 \vec{I} d\vec{H}
\end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

$$\left.\begin{aligned}
&F = U - TS;\\
&E = U - \mu_0 \vec{H}\vec{I};\\
&\Phi = U - ST - \mu_0 \vec{H}\vec{I};
\end{aligned}\right\} \qquad (15^{/})$$

Уравнения (15) и ($15^{/}$) являются основными уравнениями термодинамики магнетиков. Вместе с тем, для решения конкретных задач (что далее мы и сделаем) уравнения типа (15) следует дополнить, уравнением состояния, для данного магнетика, роль которого играют соотношения вида:

$$B = f(H, T, \rho), \text{ либо } I = f(H, T, \rho) \qquad (16)$$

где: $\vec{H}$ ─напряженность магнитного поля; T ─ абсолютная температура; ρ ─ плотность вещества.

Уравнения типа (16), не может быть получено чисто термодинамическими методами, а заимствуются из опыта, либо выводятся в рамках другой ─ микроскопической (молекулярной) теории намагничивания магнетиков.

Применение вышеизложенного результата для выяснения ряда конкретных явлений (эффектов) присущих магнетикам.

При решении конкретных задач уравнения вышеприведенные уравнения следует дополнить, уравнением состояния:

B = f(H, T), либо I = f(H, T)

Зависимость U_T = f(T, I)─ внутренней энергии магнетиков от намагниченности (для диа-, пара-, и ферромагнетиков)

Найдём зависимость U = f(I) или $(\frac{\partial U}{\partial I})_T$. Будем считать (как это следует из опыта) внутреннюю энергию функцией от T и $\vec{I}$ (U не зависит от объёма), т. е. $U \neq f(V)$

$$U = f(T, I) \tag{17}$$

Тогда для полного дифференциала dU будем иметь:

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_I dT + (\frac{\partial U}{\partial I})_T dI \tag{18}$$

Тогда уравнение термодинамики (7) запишется как:

$$\delta Q = TdS = dU - \mu_0 HdI$$

$$\delta Q = TdS = (\frac{\partial U}{\partial T})_I dT + \left[(\frac{\partial U}{\partial I})_T - \mu_0 H\right] dI \tag{19}$$

Из последнего уравнения можно получить выражение для dS:

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_I dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T - \mu_0 H\right] dI \tag{20}$$

Учитывая, что смешанные вторые производные в (20) должны быть равны между собой, получаем:

$$\frac{\partial}{\partial I}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_I\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T - \mu_0 H\right] \qquad (21)$$

или

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial I \partial T} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T - \mu_0 H\right] + \frac{1}{T}\left[\left(-\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \mu_0 + \frac{\partial^2 U}{\partial I \partial T}\right]$$

следовательно

$$\mu_0\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T = \mu_0 H - \mu_0 T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \qquad (22)$$

С учетом последнего (22) уравнения, выражение (19) может быть представлено как:

$$dQ = TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_I dT - \mu_0 T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I dI \qquad (23)$$

Вот теперь, установив общий вид для производной $\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T$ внутренней энергии U по намагниченности, можно определить зависимость самой энергии от намагниченности I конкретно для пара- и ферромагнетиков.

Зависимость $U_T(I)$ для парамагнетиков

Используем полученную формулу (22), вида

$$\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T = \mu_0 H - \mu_0 T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I$$

Как показывает опыт (а также расчеты в рамках микроскопической теории), для классических парамагнетиков имеет место (вот мы и берём уравнение состояния) зависимость (закон Кюри):

$$I = \chi H\ ,$$

где

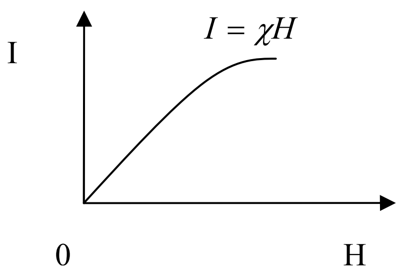
$$\chi = \frac{c}{T}\ , \qquad (24)$$

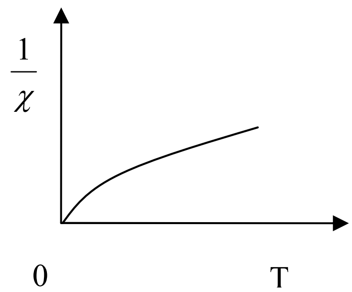
откуда

$$I = \frac{c}{T}H$$

т. е.

$$H = \frac{TI}{c} \qquad (25)$$





Тогда получаем:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I = \frac{I}{c} = \frac{H}{T} \qquad (26)$$

Подставляя, полученное значение $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I$ в формулу (22), имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T = \mu_0 H - \mu_0 T \frac{H}{T} = 0 \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T = 0 \qquad (27)$$

поэтому $U = const$

То есть, $U \neq f(I)$ **—** для парамагнетиков внутренняя энергия U не зависит от намагниченности $\vec{I}$

Зависимость $U(I)$ для ферромагнетиков

В ферромагнетиках, согласно гипотезе Вейса, помимо внешнего (создаваемого токами) магнитного поля $\vec{H}$ имеется (действует) собственное (эффективное) молекулярное поле Вейса, пропорциональное намагниченности

$$H_\omega = \omega I$$

Поэтому результирующее поле $H_{рез}$ внутри ферромагнетика равно:

$$H_{рез} = H + \omega I \qquad (28)$$

И тогда намагниченность ферромагнетика I будет функцией от $H_{рез}$ и T:

$$I = f\left(\frac{H + \omega I}{T}\right) \qquad (29)$$

(29) можно представить в виде:

$$\frac{H + \omega I}{T} = \varphi(I) \qquad (30)$$

где φ некоторая функция обратная к функции f

Из (30) получаем: $$H = T\varphi(I) - \omega I \tag{31}$$

что даст: $$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I = \varphi(I) = \frac{H + \omega I}{T} \tag{32}$$

Подстановка (32) в (22) даст: $$\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T = -\mu_0 \omega I \tag{33}$$

Следовательно

$$\mathrm{U} = f\left(I^2\right) \tag{34}$$

Внутренняя энергия ферромагнетика, пропорциональна квадрату его намагниченности

Лекция 14

§18 Зависимость удельной теплоёмкости магнетиков от температуры; ферромагнитная аномалия теплоёмкости

Найдём выражение для удельной теплоёмкости магнетика c_V при постоянном объёме (V=const); т. е. найдём $c_{V,I}$ и $c_{V,H}$, а также связь между ними.

По определению, теплоёмкость системы определяется выражением:

$$c = \frac{dQ}{dT} = T\frac{dS}{dT} \qquad (18.1)$$

Причём, в зависимости от условий, при которых идут измерения, т. е. в зависимости от того какие параметры системы остаются постоянными (p – давление, V – объём, $\vec{I}$ - намагниченность, $\vec{H}$ - напряженность поля), различают:

$$c_{V,I} \to c_I = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{V,I}$$

$$c_{V,H} \to c_H = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{V,H}$$

$$c_{p,I} \to c_{p,I} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{p,I}$$

$$c_{p,H} \to c_{p,H} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{p,H}$$

Мы остановимся на величинах:

$c_{V,I} \equiv c_I$ – удельной теплоёмкости при постоянном объёме и постоянной намагниченности

$c_{V,H} \equiv c_H$ – удельной теплоёмкости при постоянном объёме и постоянной напряженности поля

Воспользуемся (для вычислений c_I и c_H), полученной нами ранее формулой:

$$dQ = TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_I dT - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I dI \qquad (18.2)$$

Легко видеть, что при этом:

$$c_{V,I} \equiv c_I = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_I = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_I \qquad (18.3)$$

Далее получим выражение для c_H . Положим, (как это свидетельствует из опыта), что

$$I = f(H,T)$$

При этом:

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T dH + \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H dT \qquad (18.4)$$

Подставляя (18.4) в (18.2) и принимая во внимание (18.3) получим:

$$dQ = TdS = \left[c_I\, dT - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H dT\right] - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T dH \qquad (18.4^a)$$

тогда для c_H получим:

$$c_H = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_H = c_I - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H \qquad (18.5)$$

Обычно (18.5) записывается в виде разности c_I и c_H:

$$\gamma = c_I - c_H = \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H \qquad (18.6)$$

Эта величина носит название ─ **ферромагнитной аномалии теплоёмкости**

Конкретизируем формулу (18.6) для ферромагнетиков. Согласно молекулярной теории Вейса, уравнение состояния для ферромагнетика имеет вид (30):

$$I = f\left(\frac{H+\omega I}{T}\right) \qquad \frac{H+\omega I}{T} = \varphi(I) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \tag{18.7}$$

Наконец, поскольку: ωI >>H, то вместо (18.6) получим:

$$\gamma = c_I - c_H = \mu_0 \omega I \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H$$

$\partial I, \partial T$ - бесконечно малые изменения величин I и T

Для больших же (по сравнению с $\partial I, \partial T$) изменений ΔT и ΔI величин T и I будем иметь:

$$\gamma = \frac{1}{2}\omega \mu_0 \frac{\Delta\left(I^2\right)}{\Delta T} \tag{18.9}$$

Из формул (18.8) и (18.9) с очевидностью следует, что в области точки Кюри θ_k, где $\frac{\partial I}{\partial T}$ и $\frac{\Delta\left(I^2\right)}{\Delta T}$ максимальны, ферромагнитная аномалия теплоёмкости γ достигает максимума (в точке Кюри), затем резко падает, т. е. наблюдается скачёк теплоёмкости (разности теплоёмкостей. Опыт подтверждает наличие такого скачка. Это обстоятельство используется:

а) для обнаружения ферромагнетизма ферромагнитного упорядочения в новых материалах;

б) для определения точки Кюри (при H=0);

в) кроме того пользуясь формулой (18.9) на основе экспериментальных данных определяют значение ω ─ коэффициента молекулярного поля.

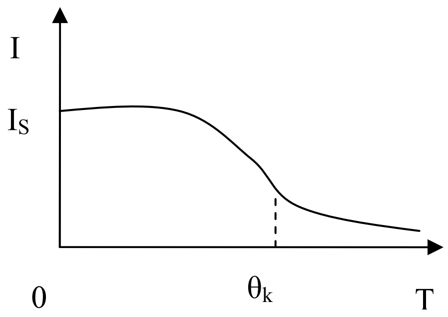


Рис. 18.1

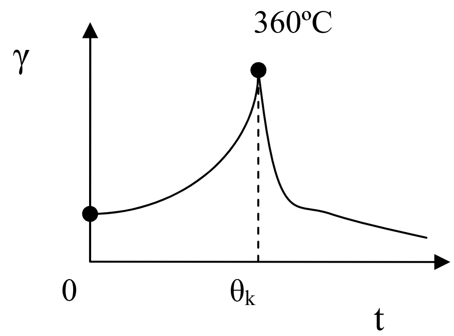


Рис.18.2 Зависимость γ для никеля

§19. Магнитокалорический эффект ─ изменение температуры магнетика при его намагничивании.

Будем считать процесс намагничивания адиабатическим (происходящим без обмена теплом с внешней средой), т. е. dQ = 0. Тогда уравнение (18.2) примет вид:

$$dQ = c_I dT - T\mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I dI = 0$$

откуда получим:

$$dT = \mu_0 \frac{T}{c_I}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I dI \qquad (19.1)$$

Эта формула выражает магнитокалорический эффект через c_I и изменение намагниченности. Разумеется для больших интервалов ΔI получим:

$$\Delta T = \mu_0 \frac{T}{c_I}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \Delta I \qquad (19.2)$$

Магнитокалорический эффект для ферромагнетиков находящихся при T>θ_k, т. е. в парамагнитной области, где выполняется закон Кюри – Вейса

$$\chi = \frac{c}{T-\theta_k} = \frac{\theta_k}{\omega\left(T-\theta_k\right)}$$

$$I = \chi H = \frac{\theta_k}{\omega\left(T-\theta_k\right)} H$$

для T>>θ_k $\qquad I \approx \frac{\theta_k H}{\omega T}$ $\qquad$ откуда $\qquad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I = \frac{I\omega}{\theta_k}$

Поэтому (19.1) примет вид

$$dT = \mu_0 \frac{1}{c_I} \frac{T}{\theta_k} \omega I dI \tag{19.3}$$

а (19.2) запишется

$$\Delta T = \mu_0 \frac{1}{c_I} \frac{T}{\theta_k} \frac{1}{2} \omega \Delta\left(I^2\right)$$

Используя те же преобразования, что и при получении формулы (18.4) и (18.5) для теплоёмкости c_H нетрудно получить формулу выражающую магнитокалорический эффект через изменение внешнего поля dH:

$$dQ = \left[c_I dT - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H dT\right] - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T dH = 0$$

Для адиабатического процесса dQ = 0; откуда получаем (учитывая, что $c_H = c_I - \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H$):

$$c_H dT = \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T dH \tag{19.4}$$

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{c_H} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H dH \qquad (19.5)$$

Эта формула и выражает магнитокалорический эффект магнетика (изменение его температуры) через изменение внешнего магнитного поля

Вчастности для парамагнетиков $I = \chi H = \frac{c}{T} H$ формула (19.5) примет вид:

$$dT = +\mu_0 \frac{c}{T} \frac{1}{c_H} H dH \qquad (19.6)$$

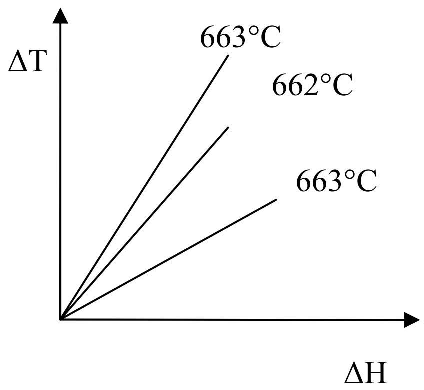
Последнее обстоятельство широко используется для получения сверхнизких температур методом адиабатического размагничивания парамагнетических солей (dT уменьшается при уменьшении поля dH).

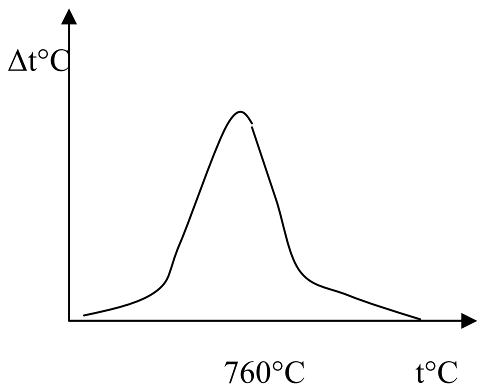
В случае же ферромагнетиков при адиабатическом (и изохорическом) намагничивании происходит повышение его температуры (имеется в виду процесс истинного намагничивания, а не технического намагничивания, который эффекта не даёт):

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{c_H} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H dH$$

для ферромагнетиков при $T < \theta_k$, $I \approx I_S$, поэтому $\left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H \approx \frac{\partial I_S}{\partial T}$. Последняя величина отрицательна т. е. $\left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H \approx \frac{\partial I_S}{\partial T} < 0$ как свидетельствует опыт.

Поэтому ферромагнетик (как и парамагнетик) при адиабатическом увеличении поля нагревается т. е. dT>0 при dH>0. Причём, вдали от точки Кюри $T << \theta_k$; величина $\left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H \approx \frac{\partial I_S}{\partial T}$ мало и c_H слабо зависят от H, поэтому в этой области температур, рост температуры ферромагнетика при росте dH происходит линейно. С повышением температуры магнитокалорический эффект повышается. В точке Кюри эффект имеет максимум так как здесь $\frac{\partial I_s}{\partial T}$ максимально.





§20. Магнитострикция (изменение объёма магнетика при намагничивании).

При термодинамических расчетах явлений, происходящих в магнетиках, ранее мы не учитывали возможные изменения dV его объёма. Если же учитывать такие изменения объёма (вызванные намагничиванием), тогда термодинамические потенциалы Гельмгольца F и Гиббса Φ запишутся в виде:

$$F = U - TS \qquad (20.1)$$

$$dF = dU - SdT \mp TdS \qquad (20.1^a)$$

учитывая 1^e начало: $dQ = TdS = dU - \mu_0 \vec{H} d\vec{I} + pdV$

с учётом $dA'' = -pdV$ будем иметь

$$dF = -SdT - pdV + \mu_0 HdI \qquad (20.2)$$

Аналогичным образом получим:

$$\Phi = F - \mu_0 \vec{I}\vec{H} = U - ST - \mu_0 \vec{I}\vec{H}$$

$$d\Phi = -SdT - pdV - \mu_0 IdH \qquad (20.3)$$

а также:

$$\mathrm{E} = U - \mu_0 \vec{I}\vec{H}$$

$$dE = TdS - \mu_0 \vec{I}d\vec{H} - pdV \qquad (20.4)$$

Из любого из термодинамических соотношений (20.2), (20.3), (20.4) можно получить ряд полезных соотношений, используя условие равенства смешанных производных:
например из

$$d\Phi = -SdT - pdV - \mu_0 IdH$$

При H=const получаем $d\Phi = -SdT - pdV$ и приравнивая смешанные (вторые) призводные получаем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{H,T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{H,V}$$

При V= const,

$$d\Phi = -SdT - \mu_0 IdH$$

Получаем:
$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,V} = \mu_0\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{H,V}$$

При T= const:

$$d\Phi = -pdV - \mu_0 IdH$$

Приравнивая вторые производные получим:

$$\mu_0 \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_{H,T} = \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_{V,T}$$

В этих формулах индексы H, T,V и т. д. указывают, какие величины остаются постоянными при дифференцировании.

Соотношения, используемые для магнитострикционных расчётов.

При исследовании явления магнитострикции (изменении размеров, объёма магнетика при его намагничивании) часто используют два иных термодинамических потенциала, G и K, которые не имеют специального наименования:

$$G = U - \mu_0 \vec{I}\vec{H} + pV = E + pV \qquad (20.5)$$

тогда

$$dG = dE + pdV + vdp = TdS + Vdp - \mu_0 IdH \qquad (20.6)$$

K=Φ+pV

тогда

$$dK = -SdT + Vdp - \mu_0 IdH \qquad (20.7)$$

Пользуясь соотношением (20.7), можно получить следующие дифференциальные соотношения (формулы), которые можно использовать при расчетах объёмной магнитострикции. Например пользуясь (20.7), можно получить следующее:

1) При T= const, dT= 0 получаем:

$$dK = Vdp - \mu_0 IdH$$

что эквивалентно

$$dK = \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)dp - \mu_0\left(\frac{\partial f}{\partial H}\right)dH$$

Взяв вторые производные приравняв их получим:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right) = V \qquad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial p \partial H}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial H}\right) = I \qquad \frac{\partial f}{\partial H}\frac{\partial f}{\partial p} = \frac{\partial^2 f}{\partial H \partial p} = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{T,H}$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} = +\mu_0\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{T,H} \qquad (20.8)$$

2) При S= const, dS= 0 из (20ю6) получаем $dG = Vdp - \mu_0 IdH$ тогда для смешанных производных (он равны) получаем

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{S,p} = \mu_0\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{S,H} \qquad (20.9)$$

Из соотношений (20.8) и (20.9) следует, что и при изотермическом (dT = 0), и при адиабатическом (dS = 0) процессах связь между изменением объёма с полем $\frac{\partial V}{\partial H}$ (между магнитострикцией парапроцесса) и изменением намагниченности с давлением $\frac{\partial I}{\partial p}$ имеет одинаковый вид. Из этих соотношений кроме этого видно, что изменение объёма, в следствии магнитострикции вещества (при намагничивании вещества в области истинного намагничивания) может быть только тогда, когда намагниченность I зависит от внешнего давления $(\frac{\partial I}{\partial p} \neq 0)$. Так как во всех случаях, кроме ферромагнетиков, при малых полях намагниченность I пропорциональна H, что из (20.8) и (20.9) следует, что в области слабых полей магнитострикционное изменение объёма квадратично относительно H.

$$\Delta V \approx H^2$$

─ линейная магнитострикция

Выражения (20.8) и (20.9) для объёмной магнитострикции нетрудно преобразовать в уравнения для линейной магнитострикции. Механическая работа dA, совершаемая намагничиваемым телом (в результате магнитострикционного укорочения dl), против растягивающей силы f= σS, равна dA = σSdl (роль давления p играет сила f= σS, изменение объёма dV изменением dl, а работа pdV заменена работой dA = σSdl). При этом очевидно в уравнении типа (20.8) и (20.9) надо заменить dV на dl; а dp dσ, в результате получим:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial I}{\partial \sigma}\right)_{H,T} \qquad (20.10)$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial I}{\partial \sigma}\right)_{H,S} \qquad (20.11)$$

Эти формулы, применимы для частного случая удлинённого тела (проволоки) с l>>r с относительно малым поперечным сечением (когда сечение пренебрежимо мало по сравнению с изменением длинны).